

**BUILDER FOR POLYMER ELECTROLYTE DETERGENT HAVING  
BIODEGRADABILITY AND DETERGENT COMPOSITION**

**Patent number:** JP7228889  
**Publication date:** 1995-08-29  
**Inventor:** OKAZAWA TOMOYUKI; others: 03  
**Applicant:** TOSOH CORP  
**Classification:**  
- **international:** C11D3/37; C08F8/12; C08F222/06  
- **european:**  
**Application number:** JP19940021166 19940218  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP7228889**

**PURPOSE:** To obtain the subject builder having biodegradability free from environmental disruption due to possession of sequestering action, comprising a biodegradable polymer electrolyte prepared by hydrolyzing a conjugated diene-maleic anhydride copolymer and oxidizing the resultant substance as an active ingredient.

**CONSTITUTION:** A copolymer (preferably a copolymer of 10-40mol% conjugated diene unit and 50-70mol% of maleic anhydride, having 5,000-100,000 weight-average molecular weight) of a conjugated diene (preferably 1,3-butadiene) and maleic anhydride is hydrolyzed and oxidized to give the objective builder comprising a biodegradable polymer electrolyte as an active ingredient. The polymer electrolyte, for example, is obtained by continuously adding a radical generator and the conjugated diene to give a conjugated diene-maleic anhydride copolymer, adding water to the copolymer, heating the copolymer in the presence of a basic compound to hydrolyze the copolymer and adding a Pd compound to an aqueous solution of the formed hydrolyzate and heating to oxidize the hydrolyzate.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

#### Reference 4

(11)Publication number : 07-228889

(43)Date of publication of application : 29.08.1995

(51)Int.Cl.

C11D 3/37

C08F 8/12

C08F222/06

(21)Application number : 06-021166

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 18.02.1994

(72)Inventor : OKAZAWA TOMOYUKI

MIZUNO SHOICHI

KOIE YASUYUKI

WATANABE MASATO

#### **(54) BUILDER FOR POLYMER ELECTROLYTE DETERGENT HAVING BIODEGRADABILITY AND DETERGENT COMPOSITION**

##### **(57)Abstract**

**PURPOSE:** To obtain the subject builder having biodegradability free from environmental disruption due to possession of sequestering action, comprising a biodegradable polymer electrolyte prepared by hydrolyzing a conjugated diene-maleic anhydride copolymer and oxidizing the resultant substance as an active ingredient.

**CONSTITUTION:** A copolymer (preferably a copolymer of 10-40mol% conjugated diene unit and 50-70mol% of maleic anhydride, having 5,000-100,000 weight-average molecular weight) of a conjugated diene (preferably 1,3-butadiene) and maleic anhydride is hydrolyzed and oxidized to give the objective builder comprising a biodegradable polymer electrolyte as an active ingredient. The polymer electrolyte, for example, is obtained by continuously adding a radical generator and the conjugated diene to give a conjugated diene-maleic anhydride copolymer, adding water to the copolymer, heating the copolymer in the presence of a basic compound to hydrolyze the copolymer and adding a Pd compound to an aqueous solution of the formed hydrolyzate and heating to oxidize the hydrolyzate.

##### **Claims:**

1. Biodegradable builder for detergents, consisting mainly of high-polymer electrolyte obtained by hydrolyze-decomposing a copolymer of conjugated diene and maleic anhydride, followed by oxidation.
2. Biodegradable builder for detergents of claim 1, wherein said oxidation is effected by palladium compound.
3. Biodegradable builder for detergents of claim 1 or 2, wherein said high-polymer electrolyte is further treated with alkali.
4. Detergent composition containing the biodegradable builder of claim 1.

##### **Details:**

The conjugated diene may be 1,3-butadiene, isoprene, etc

##### **Examples:**

100 g of maleic anhydride in 290 g of cyclohexanone is heated to at 135°C. Into the solution, 55g of butadiene and 100 g of 5 g of t-butyl peroxybenzoate in 110 g of cyclohexanone are added and reacted at 135°C, for 1 hour to obtain a biodegradable copolymer (Mn=17,000).

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-228889

(43)公開日 平成7年(1995)8月29日

(51)IntCl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 1 D 3/37				
C 0 8 F 8/12	MGH			
222/06	MLT			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平6-21166	(71)出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22)出願日	平成6年(1994)2月18日	(72)発明者	岡澤 智之 三重県四日市市別名6丁目8-20 A-104号
		(72)発明者	水野 昌一 三重県四日市市三重6丁目89
		(72)発明者	鯉江 泰行 三重県四日市市別名3丁目10-4
		(72)発明者	渡辺 真人 山口県新南陽市政所4丁目6番 2-212号

(54)【発明の名称】 生分解性を有する高分子電解質洗剤用ビルダー及び洗剤組成物

(57)【要約】

【目的】生分解性を有する高分子電解質からなる、新規な洗剤用ビルダーを提供する。

【構成】ブタジエンと無水マレイン酸との共重合体を加水分解し、塩化パラジウムを触媒として酸化処理し、さらにアルカリ処理して得た生分解性を有する高分子電解質を洗剤用ビルダーとして使用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】共役ジエンと無水マレイン酸との共重合体を加水分解し、酸化処理して得られる、生分解性を有する高分子電解質を有効成分とする洗剤用ビルダー。

【請求項2】酸化処理をパラジウム化合物を触媒として用いて行う請求項1に記載の洗剤用ビルダー。

【請求項3】生分解性を有する高分子電解質をさらにアルカリ処理した高分子電解質を有効成分とする請求項1または2に記載の洗剤用ビルダー。

【請求項4】請求項1、2または3いずれかに記載の洗剤用ビルダーを含有することを特徴とする洗剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、共役ジエンと無水マレイン酸との共重合体（以下、共役ジエン-無水マレイン酸共重合体という）を加水分解し、酸化処理して得られる、生分解性を有する高分子電解質を有効成分とする洗剤用ビルダーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】洗剤用ビルダーとは、洗剤に配合され、洗剤の主成分である界面活性剤の作用を向上させる作用を有する洗浄力増強剤である。一般に、水中にはカルシウムイオンやマグネシウムイオンなどの多価金属イオンが存在しており、これらが界面活性剤と結合すると水に不溶の金属塩を形成し、洗浄力が低下する。洗剤用ビルダーは、このような多価金属イオンと結合して界面活性剤が不溶性塩となるのを防ぎ、洗浄力を維持するものである。さらに洗剤用ビルダーには、このような金属イオン封鎖作用に加えて、再汚染防止作用等の分散作用やアルカリ緩衝作用も必要とされている。

【0003】従来、洗剤用ビルダーとしてはトリポリリン酸ナトリウム（以下STPPと表す）が広く用いられていたが、リン酸塩による湖沼、河川、海域の富栄養化の問題から現在はほとんど使用されておらず、代替物としてゼオライトが主流を占めている。しかしながら、このゼオライトは水に不溶であり分散性が低いことから、洗濯物への付着、配管のつまり等の問題を生じ易く、また、液体状の洗剤には配合できないという欠点がある。さらに、汚れに対する分散作用やアルカリ緩衝作用を持たないという問題点がある。

【0004】以上のような問題から、近年、STPPやゼオライトに代わる洗剤用ビルダーとして、高分子電解質、特にポリアクリル酸塩やアクリル酸-マレイン酸共重合体のすぐれた機能が注目されている（表面、19、10、542（1981）参照）。これらの高分子電解質は、金属イオン封鎖作用はもちろん、分散作用やアルカリ緩衝作用も兼ね備えている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような高分子電解質は生分解性が殆どなく、湖沼、河川、

海域へ放出されると、微生物により分解されることなく自然界に蓄積される。このため、洗剤用ビルダーとして大量かつ長期にわたって使用された場合、環境汚染が危惧される。それ故、高分子電解質を洗剤用ビルダーとして使用することが著しく制限され、その使用量は極めて少ない量にとどまっている。

【0006】このような問題を解決するため、生分解性を有する高分子電解質を洗剤用ビルダーとして用いることが提案されている。即ち、生分解性を発現する単量体と、アクリル酸、マレイン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸とを共重合させ、生分解性を有する高分子電解質を得、これを用いることが提案されている。例えば、特開昭46-6038号公報には一酸化炭素-マレイン酸共重合体が開示されており、また、特開昭63-218732号公報には一酸化炭素-エチレン-マレイン酸三元共重合体が開示されている。しかし前者の二元共重合体においては原料の無水マレイン酸ベースの収率が58wt%未満と低かったり、また後者の三元共重合体については、生分解性を付与する一酸化炭素ユニットの含有量が4モル%未満と小さく、十分な生分解性を有しているとは言い難い。

【0007】そこで本発明の目的は、これらの問題の無い、生分解性を有する高分子電解質からなる新規な洗剤用ビルダーを提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前述の高分子電解質が有する問題点を解決するため種々の検討を重ねた結果、共役ジエン-無水マレイン酸共重合体を加水分解し酸化処理すると、生分解性を有する高分子電解質が得られることを見出し、本発明に到達した。すなわち本発明は、共役ジエンと無水マレイン酸との共重合体を加水分解し、酸化処理して得られる、生分解性を有する高分子電解質を有効成分とする洗剤用ビルダーである。また本発明は、そのような洗剤用ビルダーを含有することを特徴とする洗剤組成物である。

## 【0009】以下本発明を詳細に説明する。

【0010】本発明の原料として使用される共重合体は、共役ジエン-無水マレイン酸共重合体である。この共役ジエン-無水マレイン酸共重合体を構成する共役ジエンとしては、炭素数が4~12、好ましくは4~7、さらに好ましくは4~5の脂肪族共役ジエンが用いられる。これらの例として、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソプレン、1,3-ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘプタジエン及びこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。これらのうち無水マレイン酸に対する反応性が高く、安価で且つ工業的に入手しやすいことから、1,3-ブタジエン及びイソプレンが好ましく用いられ、特に1,3-ブタジエンがより好ましい。これらの共役ジエンは共重合により、主と

して二重結合を有する1, 4-構造(2-ブテニレン構造)を基本骨格とするユニットを形成する。

【0011】本発明の原料である共役ジエン-無水マレイン酸共重合体は、二重結合を有する共役ジエンユニットが5~50モル%であることが好ましく、さらに好ましくは10~40モル%である。また無水マレイン酸ユニットは40~80モル%であることが好ましく、さらに好ましくは50~70モル%である。二重結合を有する共役ジエンユニットが5モル%未満であると、高分子電解質の生分解性が失われるおそれがあり、50モル%を越えたとカルシウムイオンやマグネシウムイオン等の金属イオン封鎖作用が小さくなり、洗剤用ビルダーとしての性能が低下し、また水に不溶性となることがある。一方、無水マレイン酸ユニットが40モル%未満であると、共重合体を加水分解しても水への溶解性が低下すると共に、洗剤用ビルダーの性能が低下するおそれがあり、逆に80モル%を越えたと、合成が困難となり、また酸化処理をしても生分解性が付与されにくくなる。

【0012】本発明の原料である共役ジエン-無水マレイン酸共重合体の重量平均分子量は、2,000~20,000、さらに好ましくは5,000~100,000である。分子量が2,000より低くなると、高分子電解質は洗剤用ビルダーとして必要な金属イオン封鎖作用および分散能が低下することがあり、一方、分子量が200,000より高いと、生分解性が低下するのみならず、凝集性が現れ洗剤用ビルダーの性能が低下する。

【0013】本発明において原料として用いる共役ジエン-無水マレイン酸共重合体は、二重結合を有する共役ジエンユニット及び無水マレイン酸ユニットの組成が前記の範囲を満たしていれば、それ以外の構造ユニットを含有していてもよい。それ以外の構造ユニットを形成するモノマーとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン等の炭素数2~8の $\alpha$ -オレフィン；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレン等の芳香族不飽和炭化水素；アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド等の不飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸エステル、不飽和脂肪酸アミド；酢酸ビニル等のビニルエステル；エチルビニルエーテル等のビニルエーテル等を挙げることができる。

【0014】本発明の原料となる共役ジエン-無水マレイン酸共重合体は、公知の方法により、共役ジエンと無水マレイン酸との共重合によって製造できる。また前述のように共役ジエンユニット及び無水マレイン酸ユニット以外の構造ユニットを含有する場合は、その構造ユニットを形成するモノマーと共に共役ジエン及び無水マレイン酸を共重合させればよい。例えば特公昭46-31

972号公報、特公昭46-31336号公報、特公昭58-35205号公報、特開平4-65408号公報、特開平5-1121号公報等には前記共重合体の製造方法が記載されている。

【0015】これら公知の方法に従い、例えば次のようにして共役ジエン-無水マレイン酸共重合体を製造できる。即ち、シクロヘキサノン等を溶媒として無水マレイン酸を溶解し、この混合溶液にラジカル発生剤と共役ジエンを連続的に添加することにより重合を行うことができる。このときラジカル発生剤としては、例えばt-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化物が使用され、反応温度は80~150℃、反応時間は1~5時間が適当であり、共役ジエンあるいはラジカル発生剤の連続供給終了後、30分~1時間程度、重合反応を継続する。また圧力は常圧~30kg/cm<sup>2</sup>Gが一般的であり、窒素などの不活性雰囲気中で重合を行なう。次いで反応終了後、反応溶液を、共重合体に対して貧溶媒であるトルエン等に添加して共重合体を析出沈澱させ、濾過分離したのち洗浄、乾燥して共重合体を得ることができる。

【0016】本発明において、以上の共役ジエン-無水マレイン酸共重合体は、無水マレイン酸ユニットをマレイン酸ユニットへ加水分解した後、酸化処理する。このときの加水分解は、共役ジエン-無水マレイン酸共重合体を水に添加して一定時間加熱するか、あるいは共役ジエン-無水マレイン酸共重合体を水に添加して、塩基性化合物の存在下に加熱して行なうことができる。また、加水分解において共役ジエン-無水マレイン酸共重合体の加水分解率は、無水マレイン酸ユニットとして少なくとも50%以上の部分加水分解物であればよく、最終製品である洗剤用ビルダーの性能の観点から、加水分解率は高いほど好ましい。

【0017】上述の加水分解において、共役ジエン-無水マレイン酸共重合体の水に対する添加量は1~50重量%が好ましく、更に好ましくは10~40重量%である。50重量%より多い添加量では、共役ジエン-無水マレイン酸共重合体は、加水分解後の水溶液が高粘度となったり、水への溶解が困難となるおそれがあり、一方1重量%未満の添加量では、最終工程で製品である高分子電解質を濃縮回収あるいは乾燥処理する工程で、時間およびエネルギーを要し、不経済である。

【0018】また塩基性化合物を用いて加水分解する場合、この化合物としては、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、アルキルアミン等のアミン化合物、アンモニア等が挙げられる。これらのうち水酸化ナトリウムがより好ましい。塩基性化合物の量は、共役ジエン-無水マレイン酸共重合体の無水マレイン酸ユニットに対して0.5~3モル比、好ましくは1~2モル比が適当である。

【0019】上記加水分解の温度は60℃～150℃、好ましくは80℃～110℃である。加水分解の温度が低すぎると反応が十分に進行しなかったり、反応に要する時間が長くなったりする。一方、温度が高すぎると不経済であり、また水に不溶性のポリマーが生成する場合がある。加水分解は通常、常圧で行なうが、必要なら加圧下で行なうこともできる。

【0020】更に加水分解の時間は通常30分～10時間、好ましくは1～5時間であり、時間が短すぎると十分に反応が進行せず、水に難溶性となったり、洗剤用ビルダーの性能が低い高分子電解質が得られるおそれがある。一方時間が長すぎるとエネルギー的に不経済であり、また水に不溶性のポリマーが生成する場合がある。

【0021】加水分解において必要ならば、有機溶媒を使用することができる。この有機溶媒として、例えばテトラヒドロフラン等の環状エーテル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン、イソプロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール等の第二あるいは第三アルコールが挙げられる。

【0022】また加水分解の別の態様として、前記の共役ジエン-無水マレイン酸共重合体の製造において、重合終了後の反応溶液に水あるいは塩基性化合物を添加して加水分解を行なっても何ら差し支えない。

【0023】以上のようにして得られた共役ジエン-無水マレイン酸共重合体の加水分解物の水溶液は、濃度を1～50重量%、好ましくは10～40重量%、pHを0.1～7に調整する。次いで、そのまま水溶液の状態で酸化処理を行なう。加水分解工程の後、濃度およびpHが前記の範囲内にあれば特に調整の必要はない。濃度が前記範囲を越えた場合は、水の添加あるいは濃縮により調整を行う。また、pHが前記範囲を越える場合は、塩酸、硫酸等の酸性化合物の添加あるいはイオン交換樹脂等によってpHを調整する。

【0024】本発明における酸化処理は、例えば水溶液中で行なうことができる。具体的には酸化処理は次のようにして行うことができる。即ち、前記共役ジエン-無水マレイン酸共重合体の加水分解物の水溶液に、例えばパラジウム化合物を添加し、加熱撹拌を行なう。このときパラジウム化合物は酸化処理のための主触媒として用いられ、例えば塩化パラジウム、臭化パラジウム、硫酸パラジウム、硝酸パラジウム、シアン化パラジウム、酢酸パラジウム、塩化パラジウムリチウム、塩化パラジウムカリウム、塩化パラジウムナトリウム、金属パラジウム等が挙げられるが、好ましくは塩化パラジウムまたは硫酸パラジウムが使用される。また、パラジウム化合物の添加量は、共役ジエン-無水マレイン酸共重合体の加水分解物100重量部に対して、1～150重量部の範囲とすることが好ましい。

【0025】更に必要ならば主触媒のパラジウム化合物に加えて助触媒を用いることができる。助触媒として

は、例えば塩化第二銅、臭化第二銅、硝酸第二銅、酢酸第二銅、塩化第一銅等の銅塩；硫酸第二鉄、塩化第二鉄等の鉄塩等が使用できる。これらの助触媒の添加量は、パラジウム化合物に対して1～50モル比が適当であり、好ましくは2～20モル比である。

【0026】また、酸化処理の反応温度は、通常30～150℃、好ましくは40～100℃であり、反応時間は0.5～10時間である。酸化処理は酸素含有ガス雰囲気下を実施され、この酸素分圧の制限はないが、実用性を考慮すると0.1～5絶対気圧が適当である。酸素含有ガスとしては、純酸素ガスもしくは空気が好ましいが、必要に応じて酸素を不活性ガス、例えばヘリウム、アルゴン等で希釈してもよい。

【0027】上述のようにパラジウム化合物を触媒として用いて酸化処理された共役ジエン-無水マレイン酸共重合体は、例えば次の方法によりパラジウム化合物と分離することができる。即ち酸化処理後、共重合体の水溶液へ塩基性化合物を添加してpHを8～14へ調整する。このとき添加する塩基性化合物としては、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、アルキルアミン等のアミン化合物、アンモニア等が挙げられる。これらのうち水酸化ナトリウムがより好ましい。次いで酸化処理およびpH調整により析出または遊離したパラジウム化合物は、濾過または遠心分離によって除去される。さらに必要であれば、共重合体の水溶液を限外濾過や透析膜等の膜分離を行うことにより、共重合体と触媒とを分離することも可能である。また、助触媒を用いる場合でも、この方法により分離が可能である。

【0028】以上述べた方法により、生分解性を有する高分子電解質を得ることができる。本発明は、この高分子電解質を有効成分とする洗剤用ビルダーである。本発明においてこの高分子電解質は通常水溶液として得るのが好ましく、必要に応じて水を添加したり濃縮操作を行ったりして、所望の濃度に調整して得ることができる。この水溶液は、濃度を10～40重量%、pHを7～10に調整することが適当である。更にこの高分子電解質は必要に応じて固体状で用いることもでき、例えば酸化処理して触媒を分離した高分子電解質の水溶液を、過剰のアルコール、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、各種ブタノールなどへ添加したり、上記の高分子電解質の水溶液へ塩酸、硫酸等の酸性化合物を添加したりして高分子電解質を析出させ、その後、濾過分離し、洗浄、乾燥することにより、固体状の高分子電解質とすることができる。また、上記の高分子電解質の水溶液をそのまま濃縮乾固しても差し支えない。

【0029】本発明の洗剤用ビルダーは、このようにして酸化処理され触媒と分離された高分子電解質を、さらにアルカリ条件下の水溶液中で加熱処理（以下アルカリ処理と表す）して得た高分子電解質を有効成分としても

よい。このアルカリ処理時の高分子電解質の濃度は1～50重量%、好ましくは10～40重量%である。触媒と分離された高分子電解質の濃度が前記の範囲内であれば、そのままアルカリ処理を行なうことができる。この範囲外にあれば、適度に希釈もしくは濃縮した後、アルカリ処理を行なう。

【0030】アルカリ処理では、塩基性化合物を共重合体の無水マレイン酸ユニットに対して1.5～4モル比、好ましくは2～3モル比となるように添加し、pHが8～14の水溶液中で加熱処理を行なう。この塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、アルキルアミン等のアミン化合物、アンモニア等が挙げられる。これらのうち水酸化ナトリウムがより好ましい。アルカリ処理の温度は30～150℃、好ましくは70～110℃の範囲である。必要であれば加圧下において行なうこともできる。処理時間は30分～10時間、好ましくは1時間～5時間が適当である。加熱温度が低く、処理時間が短いとアルカリ処理が充分に行なわれない。一方、加熱温度が高く、処理時間が長すぎると、エネルギー的に不経済であり、場合により水に不溶性のポリマーが生成する。

【0031】最終的にアルカリ処理された高分子電解質は、水溶液として得ることが好ましい。この水溶液は、濃度を10～40重量%、pHを7～10に調整することが適当である。また必要ならば、この高分子電解質は粉体等の固体状態で回収することもでき、この回収は高分子電解質の水溶液を濃縮乾固する他に、高分子電解質の水溶液を過剰のメタノール等のアルコールへ添加したり、高分子電解質の水溶液へ塩酸、硫酸等の酸性化合物を添加したりして固体を析出させ、濾過分離した後、洗

浄、乾燥することにより行うことができる。

【0032】以上のようにして得られた高分子電解質は、洗剤用ビルダーの成分として洗剤組成物に配合され使用される。この洗剤組成物は、本発明の高分子電解質以外に、陰イオン性、非イオン性などの界面活性剤、アルカリ緩衝剤、再汚染防止剤、増量剤、酵素、可溶化剤、蛍光増白剤、香料・着香料などを含むものである。洗剤組成物の配合比は、例えば、衣料用合成洗剤の場合、本発明の高分子電解質が0.1重量%～50重量%、好ましくは1重量%～30重量%であり、界面活性剤が1重量%～60重量%であり、その他の成分は必要

#### (1) 培養液の組成

評価試料	150mg (固形分)
活性汚泥 (霞共同事業 (株) の污水处理場より採取)	8mg (SS分)
塩化アンモニウム	2g
リン酸二水素カリウム	200mg
硫酸マグネシウム・7水和物	200mg
塩化カルシウム	2mg
硫酸第二鉄・7水和物	1mg
硫酸マンガン・4水和物	2mg

量配合される。

【0033】また、本発明の高分子電解質は、従来の洗剤用ビルダー、例えば、STPP、ゼオライト、ケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、及びポリアクリル酸塩やアクリル酸-マレイン酸共重合体などの高分子電解質と併用することもできる。

#### 【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0035】参考例1 (ブタジエン-無水マレイン酸共重合体の合成)

無水マレイン酸100gとシクロヘキサノン290gをオートクレープに仕込み、窒素雰囲気下で135℃まで加熱した。これにt-ブチルパーオキシベンゾエート5gとシクロヘキサノン110gの混合溶液、およびブタジエン55gをそれぞれ別々に2時間かけて連続的に添加した。その後135℃で1時間加熱し、反応を終了させた。反応溶液をロータリーエバポレーターで濃縮後、THF180gを添加して全量を400gとした。この溶液を約60℃に加熱したトルエン6リットルへ徐々に滴下した。析出物を熱濾過により回収後、約60℃に加熱したトルエンで洗浄し、再び熱濾過を行った。40℃で一晩、減圧乾燥を行い、得られた白色粉体の重量は63gであった。

【0036】CHN元素分析より、共重合体中の無水マレイン酸ユニットは60モル%であった。また、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにおいて、5.5ppmに二重結合に由来するピークが観測された。GPC分析により、加水分解後の共重合体の分子量(Mw)は17000、分子量分布(Mw/Mn)は1.7であった。なお、GPCの測定条件は以下のとおりである。カラム：東ソー(株)製TSKgel; G4000PWXL+G3000PWXL+G2000PWXL、カラム温度：40℃、溶離液：リン酸緩衝液(pH7)、流速：0.7ml/min、検出器：RI、標準試料：ポリエチレンオキサイド。

#### 【0037】参考例2 (生分解性試験)

生分解性試験は、高分子論文集、45、4、317(1988)記載の方法に従って次のように実施した。

#### 【0038】

9	10
硫酸亜鉛・7水和物	7mg
硫酸銅・5水和物	50μg
ビタミンB1・塩酸塩(チアミン塩酸塩)	50μg
水	(培養液の全容量が1000mlとなる量)

## (2) 培養

500ml三角フラスコに上記の培養液500mlをはかり取り、25℃の恒温水槽中に設置した。三角フラスコの口をガーゼで覆い、スターラーチップにより3週間攪拌した。

## 【0039】(3) 生分解率の測定

3週間培養した上記の培養液に蒸発量の純水を添加した後、一定量を採取した。遠心分離を行い、一定量の上澄み液を分取し、エタノール-アセトン混合溶液を適量添加した後、ロータリエバポレーターにより濃縮乾固した。乾固物をGPCの溶離液へ溶解し、メンブランフィルターにより濾過後、GPC分析を行った。また、調製直後の培養液についても、上記と同様な操作を行いGPC分析を行った。調製直後の培養液中の評価試料のピーク面積(A)および3週間培養後の評価試料のピーク面積(B)から、生分解率(%) =  $(A - B) / A \times 100$ を求めた。なお、GPCの測定条件は参考例1に記載した条件と同様である。

【0040】比較試料として、ビニル系高分子として生分解性を有することが知られているポリビニルアルコール(重合度=500、和光純薬(株)製)を同様に試験した。

## 【0041】参考例3(洗剤用ビルダーの評価)

洗剤用ビルダーの評価は、特開平4-149203号公報記載の方法に従い、カルシウムイオン捕捉能の測定を行った。

【0042】即ち評価試料0.1g(固形分として)を塩化アンモニウム-アンモニア緩衝液(pH10)100mlに溶解した。この溶液に、所定濃度の塩化カルシウムを含む上記緩衝液の溶液をビュレットから0.2mlずつ滴下し、そのときのカルシウムイオン電極の電位を読みとった。また、同様にブランクの測定も行った。

【0043】計算は次のようにして行なった。即ちブランクの測定結果をもとに、電位から遊離カルシウムイオン濃度を求めた。滴定による液量変化の補正を行った後、滴下量-カルシウムイオン濃度のグラフを作成した。評価試料のプロットをカルシウムイオン濃度0へ外挿し、そのときの適下量に対応するカルシウムイオン濃度を評価試料のカルシウムイオン捕捉能とした。なお、単位はCaCO<sub>3</sub>mg/gである。

## 【0044】実施例1

(ブタジエン-無水マレイン酸共重合体の加水分解) 参考例1で得たブタジエン-無水マレイン酸共重合体60gおよび純水240gをビーカーへ入れ、常圧で90℃に加熱し、蒸発量の純水を適時添加しながら約3時間攪拌した。最終的に固形分濃度20%の共重合体加水分解物の水溶液を得た。この水溶液のpHは1であった。共重合体の赤外吸収スペクトルにおいて、無水マレイン酸ユニットのカルボニルに由来する1857cm<sup>-1</sup>と1780cm<sup>-1</sup>のピークが消失し、マレイン酸ユニットのカルボニル及びC-O結合に由来するピークが1571cm<sup>-1</sup>及び1408cm<sup>-1</sup>にそれぞれ観測された。これは無水マレイン酸ユニットが、100%加水分解していることを示す。

【0045】比較として、ここで得られた共重合体加水分解物の生分解性試験結果およびカルシウムイオン捕捉能を表1に示した。尚、共重合体の加水分解物は、その水溶液へ水酸化ナトリウムを添加してpHを9とし、ナトリウム塩として測定した。

【0046】(パラジウム化合物による処理) ブタジエン-無水マレイン酸共重合体加水分解物の20wt%水溶液25g(pH1)及び塩化パラジウム2.45gを、還流管、攪拌機および温度計を装着したガラス製三つ口フラスコへ入れ、空気雰囲気下オイルバス中で70℃に加熱し、5時間攪拌した。反応終了後、水酸化ナトリウムを添加してpH9とした。次いで濾過により触媒を除去し、高分子電解質の水溶液を得た。<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの5.5ppmのピークの減少率から、二重結合の反応率は80%であった。得られた高分子電解質の生分解性試験結果およびカルシウムイオン捕捉能を表1に示した。

## 【0047】実施例2

実施例1と同様にパラジウム化合物による処理を行なって得た高分子電解質の水溶液に、さらに水酸化ナトリウムを1.2g添加し、常圧下で90℃で5時間、加熱攪拌し、アルカリ処理を行った。放冷後、イオン交換樹脂によりpHを9に調整した。このようにして得られた高分子電解質の生分解性試験結果およびカルシウムイオン捕捉能を表1に示した。

## 【0048】

## 【表1】



ポリマー	生分解率 (%)	カルシウムイオン捕捉能 ( $\text{CaCO}_3$ mg/g)
実施例 1	24	215
実施例 2	22	319
ブタジエン-無水マレイン酸 共重合体の加水分解物	< 1	313
ポリビニルアルコール (重合度=500)	19	—

## 【0049】実施例3

## \*【0050】

以下の組成を有する洗剤組成物を調製した。

\*

主洗剤	直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS)	18重量%
	ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム (AES)	5重量%
	石けん	2重量%
ビルダー	実施例2で得られた高分子電解質	25重量%
	ケイ酸ナトリウム (アルカリ緩衝剤)	10重量%
	炭酸ナトリウム (アルカリ緩衝剤)	10重量%
	カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (再汚染防止剤)	1重量%
増量剤	硫酸ナトリウム	28重量%
その他の配合剤	酵素	0.5重量%
	蛍光増白剤	0.3重量%
	香料、着香料	適量
合計		100重量%

## 【0051】

【発明の効果】本発明の洗剤用ビルダーは、安価に生産できる公知の共役ジエン-無水マレイン酸共重合体を原料として、容易に製造できる。また本発明の洗剤用ビルダーは生分解性があり、金属イオン封鎖作用を有することから、環境破壊のない洗剤用ビルダーとして使用が可

能である。更に本発明の洗剤用ビルダーは、洗剤成分中に高濃度に配合することができるため、洗剤の性能をより向上させることができ、また水溶性であるため液体状の洗剤にも配合が可能となり、洗浄力を向上できる。